

## UTILISATION D'UNE FORMULATION SILICONE POUR LA FONCTIONNALISATION DURABLE DES TEXTILES POUR LES VETEMENTS DE SPORT

5 Le domaine de la présente invention est celui des formulations silicones liquides réticulables susceptibles d'être utilisées pour former un revêtement qui permette d'apporter des fonctionnalités durables à un grand nombre de matériaux textiles, notamment ceux utilisés dans le domaine des vêtements de sport (en anglais « sportwear »).

10 De nombreux traitements sont appliqués aux matériaux textiles, ils leur apportent des fonctionnalités supplémentaires telles que notamment douceur, hydrophilie, hydrophobie, oléophobie. Ces traitements consistent souvent à déposer sur la surface textile des polymères principalement de type silicone. Pour la douceur, ce sont des huiles polydiméthylsiloxanes longues (voire des gommes polyorganosiloxanes). Pour  
15 l'hydrophilie, ce sont des huiles silicones aminées ou à groupes polyéthers. Des composés organosiliciques ou purement organiques fluorés sont incorporés lorsque l'on cherche à apporter de l'oléophobie.

Pour certaines applications, comme par exemple l'hydrofugation des vêtements, une des caractéristiques recherchées est la permanence du traitement. On observe dans  
20 la pratique que les nombreuses formulations actuelles ne permettent pas d'atteindre des durabilités satisfaisantes.

Pour les textiles utilisés pour les vêtements de sport, les principales caractéristiques requises sont les suivantes : confort, respirabilité, déperlance et un certain niveau d'imperméabilité :

- 25 • Le confort est apporté principalement par la nature et le type de textile utilisé. De plus, ces textiles peuvent être dotés de propriétés d'élasticité.
- La respirabilité est essentiellement assurée par la structure du textile, notamment sa porosité ouverte. Il est à noter que l'utilisation de membrane imper-respirante diminue de manière importante la respirabilité intrinsèque du textile et ne permet plus  
30 l'évacuation de la chaleur et de l'eau en cas d'activité modérée, forte à très forte (ce qui est le cas lors d'une pratique sportive).
- La déperlance est une caractéristique de la surface du textile. Elle correspond au fait que sous aspersion modérée (représentative d'une légère pluie) l'eau ne s'accroche pas sur le textile qui ressort de ce fait plus ou moins sec.
- 35 • L'imperméabilité à l'eau liquide est une caractéristique plutôt massique du textile en ce sens que l'eau doit envahir et traverser la porosité de la surface textile. Le nombre

et la taille des pores sont à prendre en considération mais aussi le traitement de la surface de ces pores (surface des fibres tissées ou tricotées). L'imperméabilité se mesure par la pression qu'il est nécessaire d'appliquer pour forcer l'eau à traverser le textile. Il est de coutume de parler d'imperméable dès que la pression d'eau critique est équivalente à celle d'un mètre d'eau. Dans la pratique, une telle protection n'est  
5 utile que dans 10% des situations (très forte pluie, contact soutenu avec des surfaces mouillées, etc.). Il est instructif de garder à l'esprit qu'une pression de l'ordre de 10 cm d'eau est équivalente à celle exercée par un vent de 140 km/h.

Apporter l'ensemble de ces fonctions à un matériau textile est déjà en soi une prouesse technique. En particulier combiner déperlance et imperméabilité à respirabilité  
10 est notoirement difficile.

Apporter des fonctions durables au matériau textile est une difficulté technique supplémentaire. Il est connu (cf. brevet DE-A- 2 822 393) que, pour améliorer l'ancrage, il est souhaitable de réaliser des liaisons chimiques covalentes entre le support et le  
15 composé que l'on cherche à déposer sur la surface textile. Néanmoins, étant donné la nature et la diversité des polymères utilisés pour fabriquer les matériaux textiles, cette option n'est pas toujours possible et, lorsqu'elle l'est, elle reste spécifique à un certain type de matériau textile support.

L'obtention de textiles présentant de manière durable les propriétés mentionnées  
20 *supra* pour les vêtements de sport, notamment une très bonne respirabilité associée à une forte déperlance et une imperméabilité correspondant à plusieurs dizaines de centimètres d'eau, peut s'avérer très intéressante pour le marché du « sportwear ». L'obtention de tels vêtements capables de sécher rapidement serait encore un plus. On insistera en outre sur le fait que pour ce type d'application, la persistance des propriétés  
25 dans des conditions d'abrasion humide et tout particulièrement au lavage est primordiale.

La présente invention a donc pour objectif de fournir un traitement qui permette d'apporter des fonctionnalités durables aux matériaux textiles et en particulier des fonctionnalités adaptées au domaine des vêtements de sport.

Elle a notamment pour objectif de fournir un traitement permettant de conférer de  
30 manière durable au matériau textile une très bonne respirabilité et/ou une forte déperlance et/ou une forte imperméabilité, de préférence une imperméabilité correspondant à au moins 10 cm d'eau, mieux encore à plusieurs dizaines de centimètres d'eau.

Elle a plus particulièrement pour objectif de fournir un traitement permettant de  
35 conférer de manière durable au matériau textile une forte déperlance et une forte imperméabilité (de préférence une imperméabilité correspondant à au moins 10 cm

d'eau, mieux encore à plusieurs dizaines de centimètres d'eau), sans remettre en cause de manière substantielle les propriétés de respirabilité intrinsèques du matériau textile.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un traitement conférant en plus au textile, de manière durable, des capacités de séchage rapide et/ou une reprise d'eau  
5 réduite.

Un autre objectif encore de l'invention est de fournir un traitement conférant au textile de telles propriétés qui persistent dans des conditions d'abrasion humide et tout particulièrement au lavage.

Un objectif de l'invention est donc de fournir un procédé permettant de réaliser des  
10 matériaux textiles et des articles les incluant, e.g. vêtements, ayant des propriétés imper-  
respirantes durables et notamment présentant une résistance certaine au lavage et plus  
généralement aux contraintes d'usage.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne  
15 l'utilisation d'au moins une formulation silicone liquide réticulable comme base  
d'enduction d'un matériau textile destiné de préférence à la réalisation d'un vêtement de  
sport:

- pour permettre, en réticulant autour des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du  
matériau textile, d'assurer une large couverture de protection du matériau textile,  
20 protection peu dépendante de la nature dudit matériau du fait qu'elle ne nécessite  
peu ou pas de points d'ancrage ;
- pour permettre, en faisant une gaine silicone réticulant chimiquement, d'assurer  
une protection durable du matériau textile en lui conférant une excellente résistance  
vis-à-vis des agressions rencontrées lors de l'usage ; par l'expression "protection  
25 durable", on entend définir une protection d'une part vis-à-vis des contraintes  
imposées par les procédés textiles tels que notamment les traitements thermiques  
de thermofixation, les traitements de teinture, et d'autre part vis-à-vis des  
agressions subies au cours de la vie du matériau textile (par exemple un vêtement)  
telles que notamment l'abrasion au porter, les lavages en milieu aqueux détergent,  
30 le nettoyage à sec en milieu solvant ;
- pour permettre, en apportant une ou des fonctionnalités d'hydrophobie, de conférer  
au matériau textile respirabilité, déperlance, imperméabilité (de préférence  
imperméabilité correspondant à au moins 10 cm d'eau, mieux encore à plusieurs  
dizaines de centimètres d'eau), avec en plus éventuellement une avantageuse  
35 capacité de séchage rapide; et
- pour permettre, en raison de la nature spéciale des constituants de la formulation,  
de réaliser les opérations de dépôt de la formulation liquide ou des ses

constituants, et de sa réticulation, à n'importe quel moment des processus d'élaboration et/ou de rénovation et/ou d'entretien du matériau textile.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation d'une formulation silicone  
5 liquide réticulable comportant une ou des fonctionnalités d'hydrophobie, pour (i) enduire un matériau textile susceptible d'être employé à la réalisation d'un vêtement de sport et/ou des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile, la formulation silicone réticulant autour des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile et formant  
10 autour d'eux une gaine silicone réticulée, et (ii) conférer de manière durable à ce matériau textile déperlance et imperméabilité, de préférence sans affecter substantiellement la respirabilité intrinsèque du matériau textile.

La durabilité du traitement et des propriétés susmentionnées est primordiale. La durabilité peut être appréciée dans un contexte incluant le lavage du matériau textile. Des  
15 essais conduits par le demandeur dans des conditions de lavage drastiques ont permis de montrer la tenue remarquable du traitement silicone, corrélée à une persistance des propriétés. Cette durabilité peut être mesurée en comparant les performances du matériau textile traité, avant et après avoir fait subir à ce matériau un protocole de lavage intensif, par exemple celui décrit à l'exemple 4 (lavage continu à l'eau à 50 °C, pendant 8 heures), le matériau étant essoré et séché avant de subir le ou les protocoles de test des  
20 propriétés.

L'effet perlant (propriété de déperlance) peut être mesuré par la méthode « Spray-Test » AATC Test Method 22-1996 ; cette méthode est décrite dans les exemples et peut  
consister en une évaluation visuelle de l'aspect mouillé de l'échantillon : le test consiste à  
asperger l'échantillon de l'article textile avec un volume d'eau donné ; l'aspect de  
25 l'échantillon est ensuite évalué visuellement et éventuellement comparé à un standard ; une note de 0 à 100% est attribuée en fonction de la quantité d'eau retenue ; pour 0%, l'échantillon est totalement mouillé, pour 100%, l'échantillon est complètement sec. On peut également procéder à une pesée de l'échantillon pour mesurer le poids d'eau absorbé. Suivant l'invention, l'effet perlant correspond de préférence à une note d'au  
30 moins 80%, de manière plus préférée d'au moins 90, mieux de 100% (intervalle 80-100%). Par durabilité de l'effet perlant, on entend que, de préférence, après le traitement de lavage, la note reste comprise entre 70 et 100%, de préférence entre 80 et 100%.

L'imperméabilité à l'eau liquide peut être mesurée par le test de Schmerber (ISO  
Test Method 811-1981), qui consiste à appliquer une pression d'eau sur le textile par le  
35 biais d'une colonne d'eau et à mesurer la hauteur limite qu'il est nécessaire d'atteindre pour que l'eau traverse le textile. Suivant l'invention, l'imperméabilité visée est de préférence supérieure ou égale à 10 cm de colonne d'eau selon ce test, et de manière



plus préférée supérieure ou égale à 15 cm, mieux encore à 20 cm. Par durabilité de cette propriété d'imperméabilité, on entend que, après le traitement de lavage décrit, l'imperméabilité n'est pas affectée sensiblement et reste supérieure ou égale à 10, 15 ou 20 cm de colonne d'eau.

5 La mesure de la durabilité des propriétés de déperlance et d'imperméabilité permet d'apprécier la durabilité du traitement silicone selon l'invention. Les autres propriétés apportées par la combinaison entre le textile, ces fils, fibres ou filaments constitutifs, et le traitement silicone profitent aussi de cette durabilité.

10 Par respirabilité « intrinsèque », on entend la respirabilité du matériau textile en l'absence de traitement. La présente invention permet de produire un matériau textile ayant les propriétés de déperlance et d'imperméabilité susvisées, sans remise en cause substantielle de la respirabilité intrinsèque. Par « substantiel » on entend que la respirabilité du matériau traité représente au moins 90% de la respirabilité intrinsèque. (Norme ASTM E 96 B – Diffusion de la vapeur d'eau)

15 Avantageusement aussi, le traitement permet de limiter la reprise d'eau (poids d'eau absorbée) du textile traité et/ou de lui procurer une capacité de séchage rapide, et ce de manière durable. La reprise d'eau d'un matériau textile et sa vitesse de séchage peuvent être mesurées par pesée d'un coupon de ce matériau textile avant et après humidification dynamique, et les valeurs obtenues exprimées en pourcentage en poids par rapport au  
20 poids du coupon sec. Le faible niveau de reprise d'eau observé permet de limiter le « freezing effect », à savoir la sensation de froid résultant des échanges thermiques au contact d'un vêtement mouillé. Ces propriétés peuvent être évaluées de la manière suivante : des coupons de tissu à tester, pesés au préalable à l'état sec, sont soumis à une phase d'humidification dynamique (disposés dans un flacon rempli d'eau et soumis à  
25 une agitation forte pendant une durée d'une heure ; des conditions plus précises sont indiquées à l'exemple 5), puis les coupons sont pesés (la comparaison des poids avant et après humidification renseigne sur la reprise d'eau), mis à sécher sur la balance, dans une salle conditionnée sous température de 23°C et humidité relative de 50%, et l'évolution de leur poids permet d'évaluer leur capacité de séchage. Les valeurs  
30 observées vont dépendre de la nature du matériau textile. On peut cependant préciser que le traitement vise à limiter la reprise d'eau de sorte que le poids du coupon de matériau textile traité reste au moins 50%, de préférence au moins 60 ou 70% inférieur au poids du coupon témoin non traité.

Les utilisations selon l'invention visent de préférence à pourvoir de manière durable  
35 le matériau textile des trois propriétés que sont la respirabilité, la déperlance et l'imperméabilité, de préférence associées en plus à une capacité de reprise d'eau faible

(conférant ainsi un confort de porter en limitant les pertes thermiques dues à l'évaporation de l'eau) et un séchage rapide durables.

Dans le présent mémoire, l'expression « matériau textile » désigne : d'une part les fils, fibres et/ou filaments en matières synthétiques et/ou naturelles qui sont mis en œuvre pour la fabrication d'articles textiles ; et d'autre part les articles textiles confectionnés à partir desdits fils, fibres et/ou filaments, comprenant au moins une surface textile et consistant par exemple dans des articles tissés, non tissés et/ou tricotés, lesdits "articles textiles confectionnés" englobant aussi bien des étoffes que des vêtements, comme par exemple des vestes et des pantalons.

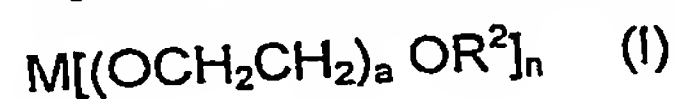
Ainsi, grâce à l'utilisation de cette formulation on procède à la fixation durable d'un réseau siloxanique fonctionnel sur la surface textile et le traitement ainsi réalisé permet d'obtenir avec succès les diverses propriétés avantageuses mentionnées ci-avant. Il a été observé encore que dans certains cas le traitement ainsi réalisé non seulement n'empêche absolument pas la mise en teinture ultérieure du matériau textile, mais encore peut créer un effet d'amélioration de la tenue des couleurs aux lavages.

Suivant une caractéristique préférée de l'invention, la formulation silicone liquide réticulable utilisée comme base d'enduction de matériau textile comprend :

A – un système générateur de réseau silicone filmogène comprenant au moins une résine polyorganosiloxane (POS) présentant, par molécule, d'une part au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de types M, D, T, Q, l'un des motifs étant un motif T ou un motif Q et d'autre part au moins trois groupements hydrolysables/condensables de types OH et/ou OR<sup>1</sup> où R<sup>1</sup> est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> ;

B – un système promoteur d'accrochage dudit réseau sur la surface du matériau textile consistant dans :

- soit B-1 au moins un alkoxyde métallique de formule générale :



dans laquelle :

- M est un métal choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Si, Mn et Al ;
- n = valence de M ;
- les substituants R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> ;
- a représente 0, 1 ou 2 ;
- avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole a = 0, le radical alkyle R<sup>2</sup> possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole a est 1 ou 2, le radical alkyle R<sup>2</sup> possède de 1 à 4 atomes de carbone ;

- éventuellement, le métal M est relié à un ou plusieurs ligands, par exemple ceux obtenus à l'aide notamment de  $\beta$ -dicétones,  $\beta$ -cétoesters et esters maloniques (par exemple l'acétylacétone) ou de la triéthanolamine.
- soit B-2 au moins un polyalkoxyde métallique découlant de l'hydrolyse partielle des alkoxydes monomères de formule (I) mentionnée *supra* dans laquelle le symbole  $R^2$  a la signification précitée avec  $a = 0$  ;
- soit une association de B-1 et B-2 ;
- soit B-3 une association de B-1 et/ou B-2 avec :
  - B-3/1 au moins un organosilane éventuellement alkoxyté contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en  $C_2-C_6$ ,
  - et/ou B-3/2 au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, amino, uréido, isocyanato et/ou isocyanurate ;
- C – un additif fonctionnel consistant dans :
  - soit C-1 au moins un silane et/ou au moins un POS essentiellement linéaire et/ou au moins une résine POS, chacun de ces composés organosiliciques étant équipé, par molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'hydrophobie (FH), qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;
  - soit C-2 au moins un composé hydrocarboné comprenant au moins un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatome(s) autre que le Si (comme par exemple un atome d'oxygène, de fluor ou d'azote) et se présentant sous forme d'une structure monomère, oligomère (linéaire, cyclique ou ramifiée) ou polymère (linéaire, cyclique ou ramifiée), le dit composé hydrocarboné étant équipé, par molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'hydrophobie (FH) qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;
  - soit un mélange de C-1 et C-2 ;
- D – éventuellement un système additif non réactif consistant dans : (i) au moins un solvant/diluant organique et/ou un composé organosilicié non réactif ; (ii) et/ou dans de l'eau dans le cas de la mise en œuvre d'une formulation silicone liquide en émulsion ou en dispersion aqueuse ; et
- E - éventuellement au moins un agent auxiliaire autre que D connu de l'homme de métier, qui est choisi, quand on en a besoin, en fonction notamment des applications dans lesquelles les matériaux textiles traités conformément à l'invention sont employés ;
- avec la condition selon laquelle on engage (les parties sont données en poids) :

- pour 100 parties de constituant A,
- de 0,5 à 200, de préférence de 0,5 à 100 et de manière plus préférée de 1 à 70 parties de constituant B,
- 1 à 1 000, de préférence de 1 à 300 parties de constituant C,
- de 0 à 10 000, de préférence de 0 à 5 000 parties de constituant D et
- de 0 à 100 parties de constituant E.

Les constituants A utilisables, séparément ou en mélange, sont des résines filmogènes classique parmi lesquelles on peut citer :

A-1 : au moins une résine organosilicique préparée par co-hydrolyse et co-condensation de chlorosilanes choisis dans le groupe constitué de ceux de formules  $(R^3)_3SiCl$ ,  $(R^3)_2Si(Cl)_2$ ,  $R^3Si(Cl)_3$ ,  $Si(Cl)_4$ . Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule  $(R^3)_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $(R^3)_2SiO$  (motif D),  $R^3SiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q. Les radicaux  $R^3$  sont répartis de telle sorte que les résines comportent environ de 0,8 à 1,8 radicaux  $R^3$  par atome de silicium. De plus ces résines ne sont pas complètement condensées et elles possèdent encore environ de 0,001 à 1,5 groupe OH et/ou alkoxy  $OR^1$  par atome de silicium ;

les radicaux  $R^3$  sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en  $C_1 - C_6$ , les radicaux alcényles en  $C_2 - C_4$ , phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple comme radicaux  $R^3$  alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle ;

comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les groupes OH et/ou  $OR^1$  pouvant être portés par les motifs M, D et/ou T, la teneur pondérale en groupes OH et/ou  $OR^1$  étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids ;

A-2 : au moins une résine mixte préparée par co-condensation des résines organosilicique A-1 mentionnées supra avec des polymères organiques usuels tels que : des résines polyesters et alkydes modifiées ou non par des acides gras comme l'acide oléique, linoléique, ricinoléique ou des esters d'acides gras et de polyols aliphatiques comme l'huile de ricin, le suif ; des résines époxydes modifiées ou non par des acides gras ; des résines phénoliques, acryliques, mélamine-formaldéhydes ; des polyamides ; des polyimides ; des polyamides-imides ; des polyurées ; des polyuréthannes ; des polyéthers ; des polycarbonates ; des polyphénols.

Comme exemples concrets de constituants A qui sont préférés, peuvent être cités les mélanges A-3 :



- d'au moins une résine de type A-1 (résine A-1/1) présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule  $(R^3)_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $(R^3)_2SiO$  (motif D) et  $R^3SiO_{1,5}$  (motif T), l'un au moins de ces motifs étant un motif T, les groupes OH et/ou  $OR^1$  pouvant être portés par les motifs M, D et/ou T et la teneur pondérale en groupes OH et/ou  $OR^1$  étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids, et
- 5 - d'au moins une autre résine de type A-1 (résine A-1/2) présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule  $(R^3)_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $(R^3)_2SiO$  (motif D) et  $R^3SiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif Q, les groupes OH et/ou  $OR^1$  pouvant être portés par les motifs M, D et/ou T et la teneur pondérale en groupes OH et/ou  $OR^1$  étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids.
- 10

Comme exemples concrets de constituants A qui conviennent bien, peuvent être cités les mélanges A-3 :

- d'au moins une résine MDT hydroxylée ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise entre 0,2 et 10 % en poids, et
- 15 - au moins une résine MQ hydroxylée ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise entre 0,2 et 10 % en poids.

Dans les mélanges A-3, les proportions respectives des constituants ne sont pas critiques et peuvent varier dans de larges proportions. Ces mélanges contiennent par exemple de 60 à 90 % en poids de résine(s) A-1/1 et de 40 à 10 % en poids de résine(s)

20 A-1/2.

En ce qui concerne les constituants B-1, on peut mentionner, à titre d'exemples de symboles  $R^2$  dans les dérivés organiques du métal M de formule (I), les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle.

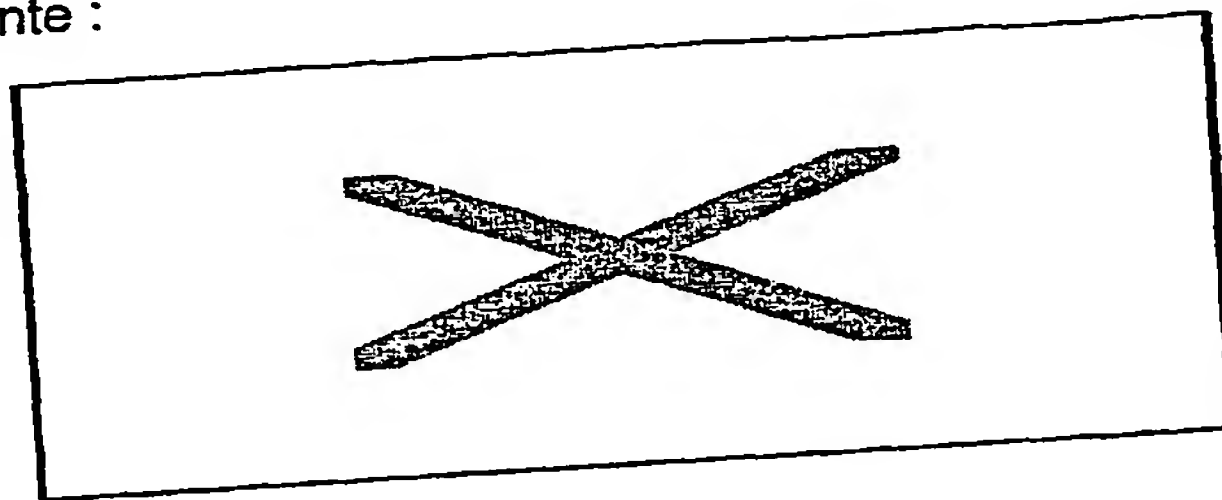
25 Comme exemples concrets de constituants B-1 qui sont préférés, peuvent être cités : les titanates d'alkyles comme le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle, le titanate d'éthyl-2 hexyle, le titanate d'octyle, le titanate de décyle, le titanate de dodécyle, le titanate de  $\beta$ -méthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -éthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -propoxyéthyle, le titanate de formule  $Ti[(OCH_2CH_2)_2$

30  $OCH_3]_4$  ou mélange d'au moins deux d'entre eux; les zirconates d'alkyles comme le zirconate de propyle, le zirconate de butyle ou mélange d'au moins deux d'entre eux; les silicates d'alkyles comme le silicate de méthyle, le silicate d'éthyle, le silicate d'isopropyle, le silicate de n-propyle ou mélange d'au moins deux d'entre eux; et mélanges d'au moins deux de ces produits.

35 Comme exemples concrets de polyalkoxydes B-2 qui sont préférés, provenant de l'hydrolyse partielle des titanates, des zirconates et silicates monomères, peuvent être

cités : les polytitanates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle ; les polyzirconates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des zirconates de propyle et de butyle ; les polysilicates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des silicates d'éthyle et d'isopropyle ; et mélanges d'au moins deux de ces produits.

Comme exemples concrets de constituants B-3/1 qui sont préférés, peuvent être cités les organosilanes éventuellement alcoxylés choisis parmi les produits de formule générale suivante :



dans laquelle :

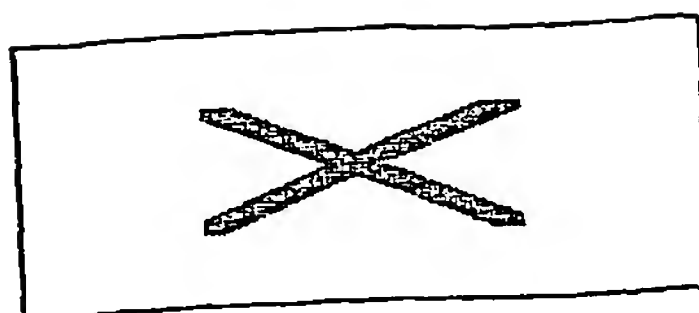
- $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentent, de préférence, l'hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_4$  ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en  $C_1$ - $C_3$ ,
- U est un alkylène linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_4$ , ou un groupement divalent de formule  $-\text{CO}-\text{O}-\text{alkylène}-$  où le reste alkylène a la définition donnée *supra* et la valence libre de droite (en gras) est reliée au Si via W,
- W est un lien valenciel ,
- $R^7$  et  $R^8$  sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en  $C_1$ - $C_4$  linéaire ou ramifié,
- $x' = 0$  ou 1,
- $x =$  de 0 à 2, de préférence 0 ou 1 et plus préférentiellement encore 0.

Sans que cela soit limitatif, il peut être considéré que le vinyltriméthoxysilane ou le  $\gamma$ -(meth)acryloxypropyltriméthoxysilane est un composé B-3/1 particulièrement approprié.

Comme exemples concrets de constituants B-3/2 qui sont préférés, peuvent être cités les tris[(trialcoxysilyl)alkyl] isocyanurates où les groupes alkyle comportent de 1 à 4 atomes de carbone et les composés organosiliciés sont choisis :

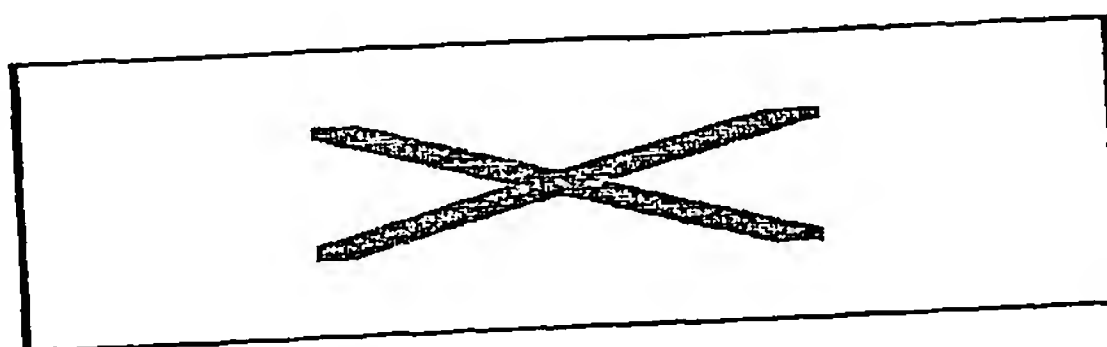
- soit parmi les produits B-3/2-a répondant à la formule générale suivante :

11



dans laquelle :

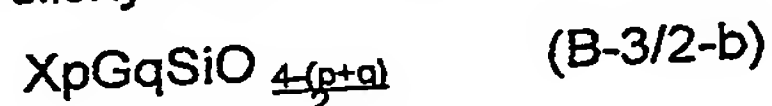
- + R<sup>9</sup> est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- + R<sup>10</sup> est un radical alkyle linéaire ou ramifié,
- 5 + y est égal à 0, 1, 2 ou 3, de préférence à 0 ou 1 et, plus préférentiellement encore à 0,
- + où X a la signification :



10 avec :

- + E et D qui sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi les alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaires ou ramifiés,
- + z qui est égal à 0 ou 1,
- + R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> qui sont des radicaux identiques ou différents représentant l'hydrogène ou
- 15 un alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, l'hydrogène étant plus particulièrement préféré,
- + R<sup>11</sup> et R<sup>12</sup> ou R<sup>13</sup> pouvant alternativement constituer ensemble et avec les deux carbones porteurs de l'époxy, un cycle alkyle ayant de 5 à 7 chaînons,
- soit parmi les produits B-3/2-b constitués par des polydiorganosiloxanes époxyfonctionnels comportant :

20 (i) au moins un motif siloxyle de formule :



dans laquelle :

- + X est le radical tel que défini ci-dessus pour la formule (B-3/2-a),
- 25 + G est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et
- 30 tolyle et phényle,
- + p = 1 ou 2,

+ q = 0, 1 ou 2,

+ p + q = 1, 2 ou 3,

et (2i) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule :



5 dans laquelle G a la même signification que ci-dessus et r a une valeur comprise entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3.

Les composés B-3/2 sont préférentiellement des tris[3-(triméthoxysilyl)propyl] isocyanurates et des époxyalcoxymonosilanes B-3/2-a.

10 A titre d'exemple de tels composés B-3/2-a, on peut citer :

+ le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)

+ le 3,4-époxycyclohexyléthyltriméthoxysilane.

Pour la réalisation de l'invention, comme constituant B, on utilise de manière plus préférée les titanates, les zirconates et les silicates B-1 suivants, pris seuls ou en  
15 mélange entre eux : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-butyle), le zirconate de propyle, le zirconate de butyle, le silicate d'éthyle, le silicate de propyle et le silicate d'isopropyle.

Lorsqu'on utilise B-1 + B-3/1 ou B-1 + B-3/2, les proportions pondérales de B-1 par rapport au total B-1 + B-3/1 ou B-3/2 sont notamment de 5 à 100 %, de préférence de 8 à  
20 80 %.

Sur le plan quantitatif lorsqu'on utilise B-1 + B-3/1 + B-3/2, il peut être précisé que les proportions pondérales entre B-1, B-3/1 et B-3/2, exprimées en pourcentages en poids par rapport au total des trois, sont les suivantes :

	B-1	≥ 1, de préférence compris entre 5 et 25,
25	B-3/1	≥ 10, de préférence compris entre 15 et 70,
	B-3/2	≤ 90, de préférence compris entre 70 et 15,

étant entendu que la somme de ces proportions en B-1, B-3/1, B-3/2 est égale à 100 %.

Le constituant C comporte des fonctions lui permettant de s'accrocher à la gaine silicone et des fonctions FH conférant au matériau textile traité des propriétés  
30 d'hydrophobie.

Les constituants C-1 utilisables, séparément ou en mélange, sont des silanes, des POS essentiellement linéaires et des résines POS portant dans leurs molécules, rattachées à des atomes de silicium, les deux fonctionnalités FA et FH.

Les fonctions FA sont plus précisément des fonctions condensables/hydrolysables  
35 correspondant à OH et/ou OR<sup>1</sup> ou des fonctions capables de générer in situ des fonctions OH et/ou OR<sup>1</sup>.

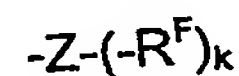


Les fonctions FH peuvent comprendre tout groupement hydrophobe connu ou toute combinaison de groupements hydrophobes connus. De préférence, ces groupements sont choisis parmi les modalités suivantes : groupements alkyles, groupements silicone, groupements fluorés et leurs diverses combinaisons. Ces groupements peuvent développer en sus des propriétés de douceur.

Suivant une modalité préférée, ces groupements sont des enchaînements siloxanes comprenant des motifs M, D et/ou T, de préférence ceux définis *supra* à propos des constituants A-1.

Suivant une autre modalité, ces groupements sont des enchaînements alkyle linéaires ou ramifiés en C1 à C50, notamment de C1 à C30.

Suivant une autre modalité encore, ces groupements sont des groupes fluorés de formule générale :



dans laquelle :

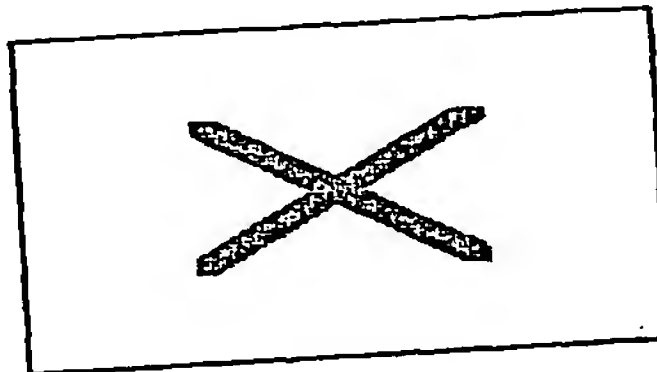
+ Z représente une rotule divalente ou trivalente de nature hydrocarbonée, qui peut être linéaire ou ramifiée, un reste cyclique ou non, aliphatique saturé ou insaturé, aromatique, mixte aliphatique/aromatique, et qui peut renfermer un ou plusieurs hétéroatomes oxygénés contenant de 1 à 30 atomes de carbone,

+ k est 1 ou 2,

+  $R^F$  représente le groupe  $-C_sF_{2s}-CF_3$  avec s égal à ou différent de zéro ou le groupe  $C_sF_{2s}H$  avec s égal à ou supérieur à 1.

Comme exemples concrets de constituants C-1 qui sont préférés, peuvent être cités les composés organosiliciés ci-après listés :

(i) les diorganopolysiloxane essentiellement linéaire comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



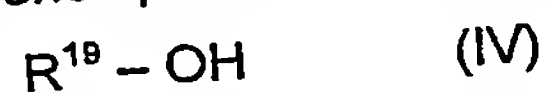
dans laquelle :

+ les substituants  $R^{18}$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C1 à C13, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;

- + j a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 50 à 10.000.000 mPa.s ;
- + il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme POS hydroxylés de formule (III) un mélange constitué de plusieurs polymères hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium ; il doit être compris encore que les POS de formule (III) peuvent éventuellement comprendre des motifs T de formule  $R^{18}SiO_{3/2}$  et/ou des motifs  $SiO_2$  dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium) ;
- 5 (ii) les résines POS hydroxylées comprenant dans leur structure des motifs siloxyles T et éventuellement M et/ou éventuellement D tels que définis supra à propos des résines A-1 ;
- (iii) les résines POS hydroxylées obtenues notamment :
- par hydrolyse d'un alkoxysilane S substitué par des FH ; il peut s'agir, par exemple, d'un trialkoxysilane FH-substitué permettant d'obtenir une résine hydroxylée à motifs T, dénommée également résine T(OH) ;
- 15 → par homocondensation des silanes S hydrolysés ;
- et par « stripping » entraînement à la vapeur des hydrolysats dérivant des FH ;
- (iv) des mélanges d'au moins deux des composés organosiliciques précités.
- 20 Comme exemples concrets de constituants C-1 qui conviennent bien, peuvent être citées les résines MDT hydroxylées ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise entre 0,2 et 10 % en poids, prises seules ou en mélange avec des huiles silicones hydroxylées de formule (III).
- A propos des proportions d'emploi des constituants C-1, elles se situent, comme expliqué ci-avant, dans l'intervalle allant de 1 à 1 000 parties en poids de constituant C-1 selon la FH recherchée, pour 100 parties en poids de constituant A. Par exemple, dans le cas où la FH apporte l'hydrophobie, on utilise alors généralement de 2 à 30 parties en poids de constituant C-1.
- 25 Comme cela ressort des définitions données ci-avant, dans le cas où le constituant A est une résine POS équipée de motif(s) T et éventuellement M et/ou éventuellement D, il convient de comprendre que cette résine peut alors jouer aussi le rôle d'additif fonctionnel C-1 d'hydrofugation, à condition d'être engagé dans des proportions suffisantes égales à la somme des proportions correspondant à l'ensemble A + C-1.
- 30 Les constituants C-2 utilisables, séparément ou en mélange, sont des composés hydrocarbonés portant dans leur molécule, rattachées à des atomes de carbone, les deux fonctionnalités FA et FH.
- 35

Les fonctions FA sont plus précisément des fonctions condensables/hydrolysables correspondants à OH et/ou OR<sup>1</sup> ou des fonctions capables de générer in situ des fonctions OH et/ou OR<sup>1</sup>.

Comme exemples concrets de constituants C-2 qui sont préférés, peuvent être cités les alcools fluorés, de préférence perfluorés de formule :



où R<sup>19</sup> représente un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 20 atomes de carbone, lesdits atomes de carbone étant substitués par au moins un atome de fluor et éventuellement par au moins un ou atome d'hydrogène.

Comme exemples concrets de constituants C-2 qui conviennent bien, peuvent être cités les alcools perfluorés de formule R<sup>F</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH où R<sup>F</sup> est tel que défini supra et m est un nombre allant de 0 à 10.

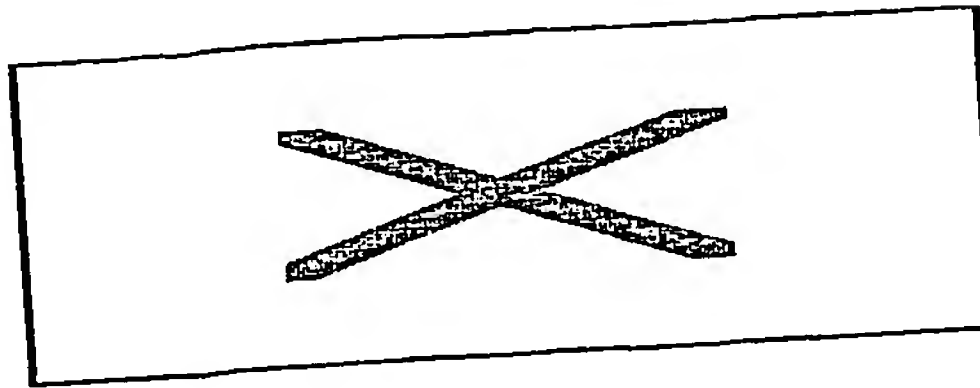
A propos des proportions d'emploi des constituants C-2, elles se situent, comme expliqué ci-avant, dans l'intervalle allant de 1 à 1 000 parties en poids de constituant C-2, pour 100 parties en poids de constituant A.

Comme exemples concrets de constituants D optionnels qui sont préférés, peuvent être cités, outre l'eau, les composés ci-après listés :

- les solvants organiques classiques, pouvant jouer le rôle pour certains de diluants, choisis dans le groupe constitué par :

- + des solvants aliphatiques ayant de 5 à 20 atomes de carbone tels que l'hexane, l'heptane, le « White Spirit », l'octane, le dodécane, et cycloaliphatique tels que le cyclohexane, le méthylcyclohexane, la décaline ;
- + des solvants chlorés tels que le trichloroéthylène, le trichloroéthane, le perchloroéthylène, le perchloroéthane, le dichlorométhane ;
- + des solvants aromatiques tels que le toluène, le xylène ;
- + des alcanols tels que l'éthanol, l'isopropanol, le butanol, l'octanol ;
- + des cétones aliphatiques telles que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylbutylcétone et cycloaliphatiques telles que la cyclopentanone, la cyclohexanone ;
- + les esters d'acides carboxyliques non gras et d'alcanols tels que l'acétate d'éthyle, de butyle, de pentyle ;
- + les esters dérivés d'acides gras saturés en C10 à C16, de préférence en C12 à C14 et d'alcanols tels que des myristates (C14), des laurates (C12) et des mélanges ;
- + les éthers-oxydes tels que l'éther dibutylque, l'éther diisopropylique, le monoéther méthylque ou éthylique de l'éthylèneglycol, le monoéther éthylique ou butylique du diéthylèneglycol ;

- les diorganopolysiloxanes linéaires non réactifs de formule :



dans laquelle :

- + les substituants  $R^{21}$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le diorganopolysiloxane réactif de formule (III) ;
- +  $j'$  a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (VI) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

- les résines POS ayant les mêmes significations que celles données ci-avant pour le constituant A, mais qui sont exemptes cette fois de tout groupement fonctionnel de types OH et/ou  $OR^1$ . Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

Comme exemples concrets de constituants auxiliaires E optionnels qui sont préférés, peuvent être cités les composés ci-après listés :

- les catalyseurs de polycondensation qui sont des composés d'un métal généralement choisi parmi étain, titane et zirconium ; on peut ainsi utiliser les monocarboxylates et les dicarboxylates d'étain tels que l'éthyl-2 hexanoate d'étain, le dilaurate de dibutylétain, le diacétate de dibutylétain, les chélates d'étain de valence IV hexacoordinés, etc., tels que ceux décrits dans EP-A-0 367 696 ;
- des charges appropriées parmi lesquelles on mentionnera notamment :
  - + les poudres métalliques telles que la poudre de zinc, d'aluminium, de magnésium ;
  - + des oxydes tels que la silice, le quartz broyé, l'alumine, l'oxyde de zirconium, de titane, de zinc, de magnésium, les oxydes de fer, de cérium, de lanthane, de praséodyme, de néodyme ;
  - + les silicates tels que le mica, le talc, la vermiculite, le kaolin, le feldspath, les zéolithes ;
  - + le carbonate de calcium, le métaborate de baryum, les pyrophosphates de fer, de zinc, de calcium, le phosphate de zinc, le noir de carbone ;
  - + des pigments tels que les phtalocyanines, les oxydes de chrome, le sulfure et les sulfoséléniures de cadmium ;
  - + des particules organiques ou polymériques, réticulées ou non ;
- des antifongiques, des bactéricides connus de l'homme de métier ;



- des agents thixotropants connus de l'homme de métier ;
- et, dans le cas de la mise en œuvre d'une formulation silicone liquide réticulable en émulsion ou dispersion aqueuse, des agents tensioactifs non ioniques, ioniques ou amphotères.

5 Les charges peuvent apporter des propriétés d'hydrophobie et contribuer à améliorer encore les propriétés de déperlance et d'imperméabilité.

Les formulations silicones liquides utilisées, dans le cadre de la présente invention, comme bases d'enduction textile sont préparées par simple mélange à la température ambiante, et dans un ordre quelconque d'introduction, des constituants A, B, C, D (optionnel) et E (optionnel). Les quantités engagées sont nettement définies  
10 comme indiqué précédemment.

L'ordre d'incorporation des constituants peut être quelconque, mais il est toutefois préférable, pour éviter tout risque de précipitation de produits solides ou de formation de gel, d'ajouter le constituant A sous forme d'une solution dans le  
15 constituant D solvant/diluant ou sous forme d'une émulsion/dispersion aqueuse quand le constituant D comprend de l'eau.

L'introduction et le mélange intime des charges optionnelles E, quand on en utilise, avec les constituants A, B, C et éventuellement D sont effectués à l'aide des procédés classiques en usage chez les fabricants de formulations textiles. On peut utiliser pour le  
20 mélange, par exemple, des broyeurs à galets ou des broyeurs à turbines.

Les formulations bases d'enduction textile ainsi préparées présentent l'avantage de durcir par simple séchage à l'air pendant un intervalle de temps pouvant aller de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures ou au besoin plusieurs dizaines d'heures. Cette durée peut être raccourcie par chauffage à une température se situant  
25 dans l'intervalle allant de 50 °C à 180 °C.

Les bases d'enduction textile ainsi préparées ont une stabilité au stockage excellente et peuvent être employées dans toutes les applications textiles nécessitant la présence, après durcissement, de revêtements durables à caractéristiques physiques très élevées.

30 Suivant une caractéristique avantageuse, les formulations silicones liquides réticulables utilisées comme base d'enduction textile peuvent être préparées sous forme concentrée (on engage par exemple, pour 100 parties en poids de constituant A, de 0 à 100 parties de constituant D), puis être ensuite diluées au moment de leur emploi avec un diluant organique, un solvant organique ou de l'eau à raison de 1 à 30 parties en poids  
35 de formulation pour 100 parties en poids de solvant, diluant ou eau.

Selon une première modalité générale de traitement, l'utilisation conforme à la présente invention peut être mise en œuvre directement sur les articles textiles

confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments, comprenant au moins une surface textile et consistant par exemple dans des articles tissés, non tissés et/ou tricotés, en opérant à n'importe quel moment des processus d'élaboration (pour les étoffes) et/ou de rénovation et/ou d'entretien (pour les vêtements) du matériau textile.

5 Par surface textile, on entend une surface obtenue par assemblage de fils, fibres et/ou filaments par un procédé quelconque tel que par exemple, le collage, le feutrage, le tissage, le tressage, le flochage, ou le tricotage.

Les fils, fibres et/ou filaments servant à la fabrication de ces articles textiles peuvent être issus de la transformation d'une matrice thermoplastique synthétique constituée d'au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe constitué par :  
10 les polyamides, les polyoléfines, les chlorures de polyvinylidène, les polyesters, les polyuréthanes, les acrylonitriles, les copolymères (méth)acrylate-butadiène-styrène, leurs copolymères et mélanges. La matrice thermoplastique peut comprendre des additifs, tels que des pigments, délustrants, matifiants, catalyseurs, stabilisants chaleur et/ou lumière,  
15 agents anti-bactériens, anti-fongiques, et/ou anti-acariens. Il peut par exemple s'agir d'un agent matifiant, par exemple choisi parmi les particules de dioxyde de titane et/ou de sulfure de zinc.

Les fils, fibres et/ou filaments peuvent encore être issus de matières naturelles telles que notamment le coton, le lin, la laine, suivant les procédés de transformation  
20 connus de l'homme de métier. Bien entendu, on peut utiliser des mélanges de matières synthétiques et naturelles.

Dans l'utilisation selon la présente invention, pour appliquer la base d'enduction textile sur l'article à traiter, on utilise des techniques classiques de l'industrie textile, notamment en faisant appel à la technique d'imprégnation dite de "foulardage" (padding  
25 en anglais).

Lorsque l'article textile est traité par une formulation comprenant un diluant ou solvant organique, il est souhaitable d'éliminer ensuite le diluant ou solvant, par exemple de faire subir à cet article un traitement thermique pour chasser le diluant ou le solvant sous forme de vapeur.

30 Généralement la quantité de base d'enduction textile déposée sur l'article textile correspond à une quantité comprise entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au poids de l'article textile sec traité.

Selon une seconde modalité générale de traitement, on peut mettre aussi en contact les fils, fibres et/ou filaments avec la base d'enduction textile à n'importe quel  
35 moment des processus d'élaboration du matériau textile.

Par fil, on entend par exemple un objet multifilamentaire continu, un fil continu obtenu par assemblage de plusieurs fils ou un filé de fibres continu, obtenu à partir d'un

unique type de fibres, ou d'un mélange de fibres. Par fibre, on entend par exemple une fibre courte ou longue, une fibre destinée à être travaillée en filature ou pour la fabrication d'articles non tissés ou un câble destiné à être coupés pour former des fibres courtes.

Le procédé de fabrication de fils, fibres et/ou filaments débute généralement par le passage en filière de la matrice thermoplastique, et finit avant l'étape de fabrication de surface textile.

Le procédé de fabrication de fils, fibres et/ou filaments comprend notamment une étape de filage. Par étape de filage, on entend une opération déterminée consistant à l'obtention de fils, fibres et/ou filaments. L'étape de filage débute lors du passage de la matrice thermoplastique à travers une ou plusieurs filières et finit par le transfert des fils, fibres et/ou filaments obtenus sur une bobine (pour les fils ou filaments) ou dans un pot (pour les fibres), également appelé renvidement. L'étape de filage peut également comprendre des étapes qui sont effectuées entre le passage dans la filière et le bobinage. Ces étapes peuvent être par exemple des étapes d'ensimage, de réunification des filaments (par un ou plusieurs points d'entraînement ou guide de convergence), d'étirage, de réchauffement des filaments, de relaxation et de thermofixation.

Ainsi, le dépôt sur les fils, fibres et/ou filaments de la base d'enduction textile conforme à la présente invention peut être effectué par exemple après la convergence des fils, fibres et/ou filaments et/ou pendant une étape d'étirage des fils, fibres et/ou filaments. Ledit dépôt peut également être effectué entre ces deux étapes. Préférentiellement, on dépose la base d'enduction textile conforme à la présente invention sur les fils, fibres et/ou filaments pendant l'étape d'ensimage.

Selon un autre objet préféré de l'invention, on dépose sur les fils, fibres et/ou filaments une composition d'ensimage comprenant au moins une base d'enduction textile conforme à la présente invention.

On peut également déposer sur les fils, fibres et/ou filaments, la base d'enduction textile conforme à la présente invention pendant une étape de traitement lors de la reprise des fils, fibres et/ou filaments. Par étape de traitement, on entend des étapes de traitement après reprise des fils, fibres et/ou filaments, telles que par exemple des étapes de texturation, d'étirage, d'étirage-texturation, d'ensimage, de relaxation, de thermofixation, de torsion, de fixation, de frisage, de lavage et/ou de teinture. On peut notamment déposer sur les fils, fibres et/ou filaments, une base d'enduction textile conforme à la présente invention pendant une opération choisie dans le groupe constitué par : la relaxation, la torsion, la fixation, le frisage, l'étirage et/ou la texturation des fils, fibres et/ou filaments.

On peut également procéder au dépôt sur les fils, fibres et/ou filaments d'une composition d'ensimage comprenant au moins une base d'enduction textile conforme à la

présente invention, notamment pendant une étape de traitement lors de la reprise des fils, fibres et/ou filaments.

On peut aussi placer les fils, fibres et/ou filaments dans une composition de lavage et/ou de teinture comprenant au moins une base d'enduction textile conforme à la présente invention.

Selon une troisième modalité générale de traitement, l'utilisation conforme à la présente invention peut être mise en œuvre en deux temps :

- dans un premier temps : en mettant en contact les fils, fibres et/ou filaments avec la base d'enduction textile à n'importe quel moment des processus d'élaboration du matériau textile ; puis
- dans un deuxième temps : en mettant en contact les articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments traités en opérant à n'importe quel moment des processus d'élaboration (pour les étoffes) et/ou de rénovation et/ou d'entretien (pour les vêtements) du matériau textile.

Le traitement avec la base d'enduction textile peut être appliqué soit de manière partielle soit de manière complète d'une part sur les fils, fibres et/ou filaments puis d'autre part sur les articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments traités.

Par l'expression "de manière partielle", on entend définir notamment une application qui consiste à traiter les fils, fibres et/ou filaments avec une partie des ingrédients constitutifs de la base d'enduction textile et à apporter le complément lors du traitement des articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments traités. Par exemple, le système promoteur d'accrochage (constituant B) peut être apporté au moment du traitement des fils, fibres et/ou filaments, tandis que le système générateur de réseau (constituant A) et l'additif fonctionnel (constituant C) sont apportés au moment du traitement des articles.

Par l'expression "de manière complète", on entend définir une application où d'une part les fils, fibres et/ou filaments puis d'autre part les articles textiles confectionnés à partir de ces fils, fibres et/ou filaments sont traités, chaque fois, avec une base enduction textile comportant tous ses ingrédients constitutifs, avec la possibilité que ces derniers ne soient pas obligatoirement présents dans les mêmes proportions au moment du traitement des fils, fibres et/ou filaments puis au moment du traitement des articles.

On précisera encore qu'il est possible d'effectuer un ou plusieurs dépôts de la base enduction textile (prise en tout ou partie) sur les fils, fibres et/ou filaments et/ou sur les articles textiles.

Les exemples qui vont suivre illustrent l'utilisation, selon la présente invention, d'une formulation silicone liquide réticulable, comme base d'enduction textile.



EXEMPLE 1

Hydrophobie durable.

1) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C1) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :

• résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 47 parties ; et de

• résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 7 parties ;

- B : mélange de :

• titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 2 parties ; et de

• silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 4 parties ;

- C : résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 10 parties ;

- D : White Spirit : 30 parties.

Le composé est re-dilué dans du solvant avant application.

2) Formulation de comparaison (composition C2) :

Les performances de la composition C1 sont comparées à celles d'une composition C2 conventionnelle ("Scotch Guard") qui est un produit commercial connu pour ses excellentes propriétés hydrofuges. Il est appliqué par spray selon le protocole recommandé par le fournisseur.

3) Tests d'hydrofugation permanente :

L'article textile traité utilisé est un tricot en Polyamide 6.6 du type tricotage interlock réalisé sur machine de tricotage circulaire double fonture avec des fils PA6.6 texturé 78 dtex 68 brins et 78 dtex 23 brins.

L'article textile est traité par foulardage par des solutions à 5% et 10% (en poids) de la composition C1 dans de l'heptane. Il subit un séchage à température ambiante (23 °C) pendant 12 heures, puis il est éventuellement traité thermiquement pendant 3 minutes à 150 °C.

• La mesure de l'effet perlant est effectuée par le test de déperlance normalisé connu sous le nom de « Spray-Test » (AATC Test Method 22-1996) :

- Le test consiste à asperger l'échantillon de l'article textile avec un volume d'eau donné. L'aspect de l'échantillon est ensuite évalué visuellement et comparé aux standards. Une note de 0 à 100% est attribuée en fonction de la quantité d'eau retenue. Pour 0, l'échantillon est totalement mouillé, pour 100%, l'échantillon est complètement sec.
- Afin d'obtenir une mesure plus quantitative de la performance de durabilité de l'effet déperlant, les échantillons sont également pesés avant et après aspersion et la quantité d'eau retenue par l'échantillon textile est déterminée par différence. Cette quantité est ensuite rapportée à la quantité d'eau retenue initialement par l'échantillon textile non lavé.
- Pour tester la durabilité du traitement, une machine d'essai GIROWASH (usuellement employée dans le cadre d'étude de stabilité des couleurs au lavage – décrite dans la norme ISO 105 C06) a été utilisée. Ce système comprend un dispositif mécanique permettant : la rotation à 40 tours/min d'une roue montée sur un axe horizontal et dont la moitié au moins est immergée dans un bain chauffé à la température souhaitée (en l'occurrence 50°C) ; la fixation sur cette roue de récipients fermés, en acier inoxydable, ayant une contenance de 550 ml chacun, un diamètre de 75 mm et une hauteur de 125 mm, le fond des récipients étant à 45 mm de l'axe de l'arbre. Ces récipients sont fixés de manière à être perpendiculaires à l'axe du rotor ; les échantillons textiles sont disposés dans ces petits récipients en présence d'eau, des billes d'acier calibrées de 6 mm de diamètre sont ajoutées afin d'augmenter les turbulences et l'abrasion en cours de lavage. Au bout d'un temps d'agitation donné, les échantillons sont prélevés, séchés (12 heures à température ambiante 23 °C) et l'effet perlant mesuré par le test précédemment décrit. Les mêmes échantillons sont ensuite replacés dans la machine d'essai GIROWASH pour poursuite de l'expérience.
- Résultats expérimentaux :
- Les résultats montrent clairement que l'article textile traité par la composition C1 selon l'invention conserve ses propriétés d'hydrofugation dans le temps, alors que le traitement classique par la composition C2 selon l'art antérieur voit ses performances diminuer de manière significatives au cours des lavages.

Ratio (Quantité retenue sur l'échantillon textile après x heures de lavage / Quantité retenue avant lavage)

Compo -sition:	Taux dans la solution	Traitement Thermique	Durée de Lavage :					
			0 H	4 H	8H	11 H	15 H	38 H
C1	5 %	-	1	0,83	0,98	0,63	0,76	0,43
C1	5%	3min-150°C	1	0,94	1,24	1,53	1,12	0,56

C1	10%	-	1	1,90	1,28	1,21	1,34	1,14
C1	10%	3min-150°C	1	1,3	1,6	-	1,35	0,40
C2	Spray	-	1	0,83	1,22	1,13	2,21	3,22
C2	Spray	3min-150°C	1	3,53	4,47	2,84	5,16	3,84

Note attribuée au Spray Test (%)

Compo- sition :	Taux dans la solution	Traite-ment Thermique	Durée de Lavage :					
			0 H	4 H	8H	11 H	15 H	38 H
C1	5 %	-	80	80	80	80	80	88
C1	5%	3min-150°C	90	80	85	80	80	85
C1	10%	-	80	80	80	80	80	95
C1	10%	3min-150°C	95	80	82	88	80	72
C2	Spray	-	98	90	85	80	75	70
C2	Spray	3min-150°C	92	85	82	80	75	70

5    EXEMPLE 2 : Hydrophobie durable avec teinture.

On part de la même composition C1 qui est ici diluée à 14% (en poids) dans l'heptane.

Le textile utilisé est un tricot en Polyamide 6.6 du type tricot piqué réalisé sur machine de tricotage circulaire simple fonture avec un fil PA6.6 140 dtex 102 brins vanisé

10    une chute sur deux.

Dans cette exemple on procède à un test de résistance à la teinture. Le protocole de traitement est le suivant : imprégnation, essorage, séchage à température ambiante (23 °C), puis traitement thermique de 10 minutes à 150 °C).

Résultats expérimentaux :

- 15    • Un échantillon de l'article textile traité par la composition C1 a été teint en machine de teinture de laboratoire Mathis Labomat. Le rapport de bain était de 1/50 et les produits auxiliaires suivants ont été utilisés : acétate de sodium 0.5 g/l ; Sandogene CN 1% ; Sandogene NH 1%. Le colorant Bleu Nylosan N5GL a été utilisé à la dose de 1,2 %. La montée en température du bain a été assurée à la vitesse de 1,5 °C/min et la température maximale atteinte a été de 98 °C. La durée totale de la teinture a
- 20    été de 45 minutes.

- L'échantillon ressort du bain entièrement teint : il a conservé en majeure partie ses propriétés de déperlance (puisque sa cotation en Spray Test est passée de 90% à 80%).

25    L'échantillon est ensuite soumis à une série de cycle de lavages en machine à 50 °C pendant une durée totale de 8 heures. A l'issue de ceux-ci, il conserve des propriétés de déperlance avec une cotation à 80 % au Spray Test.

EXEMPLE 3 : Hydrophobie durable – Tenue au lavage en machine industrielle.

1) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C3) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- 5 - A : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 47 parties ; et de
  - résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 7 parties ;
- 10 - B : mélange de :
  - tris(3-(triméthoxysilyl)propyl)isocyanurate : 7 parties
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 20 parties
  - titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 2 parties ; et de
  - silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 4 parties ;
- 15 - C-1 : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 10 parties ; et de
  - huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 20 parties ;
- 20 - D : White Spirit : 883 parties.

25 2) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C4) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- 30 - A : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 95 parties ; et de
  - résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 14 parties ;
- 35 - B : mélange de :
  - tris(3-(triméthoxysilyl)propyl)isocyanurate : 11 parties
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 41 parties
  - titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 4 parties ; et de



- silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 8 parties ;
- C-1 : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 20 parties ; et de
  - huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 80 parties ;
  - poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  : 80 parties.
- D : White Spirit : 727 parties.

3) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C5) :  
Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 40 parties ; et de
  - résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55.% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 6 parties ;
- B : mélange de :
  - 3-aminopropyl trimethoxy silane : 8 parties
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 18 parties
  - titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 2 parties ; et de
  - silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 3 parties ;
- C-1 : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 10 parties ; et de
  - huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 18 parties ;
- D : White Spirit : 895 parties.

4) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C6) :  
Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : résine MDT hydroxylée ayant 0,8 % d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 75 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 2 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 58 parties
- B : mélange de :
  - 3-aminopropyl trimethoxy silane : 8 parties; et de
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 18 parties
- C-1 : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,8 % d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 75 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 2 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 20 parties ; et de
  - huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 25 parties ;
- D : White Spirit : 871 parties.

15

#### 5/ Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C7) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 100 parties
- B : mélange de :
  - tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate : 13 parties; et de
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 41 parties
- C-1 : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 41 parties ; et de
  - huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 62 parties ;
- D : White Spirit : 743 parties.

20

25

30

#### 6) Formulation de comparaison (composition C8) :

Les performances des compositions C3 à C7 sont comparées à celles d'une composition C8 conventionnelle (traitements connus et commercialisés sous les marques

35

« Scotch Guard » ou « Teflon ») connu pour ses excellentes propriétés hydrofuges. Il est appliqué par une voie solvant selon le protocole recommandé par le fournisseur.

#### 7) Tests d'hydrofugation permanente :

5 L'article textile traité utilisé est un tissu bi-stretch à base de Polyamide 6.6 (80% en poids) et d'élasthanne (20%). Cette surface textile est tissée en chaîne et trame à partir de fil guipé élasthanne 44 dtex 1 brin et de polyamide 6.6 44 dtex 34 brins. L'élasticité de la surface textile obtenue est de 100 % dans chaque direction et le poids surfacique est de l'ordre de 130 g/m<sup>2</sup>.

10 L'article textile est traité par foulardage avec les compositions C3 à C8. Il subit un traitement thermique à 150 °C pendant 2 minutes, puis il est stocké à température ambiante pendant 8 heures avant essais.

- La mesure de l'effet perlant est effectuée par le test de déperlance « Spray-Test » (AATC Test Method 22-1996).
- 15 • Pour tester la durabilité du traitement, une machine de lavage industriel type WASHCATOR (Electrolux) a été utilisée pour un lavage en continu à 50°C pendant des durées variables de 8, 16, et 24 Heures .
- Résultats expérimentaux :

20 Les résultats montrent clairement que l'article textile traité par les compositions C3 à C7 selon l'invention conserve ses propriétés d'hydrofugation dans le temps et au cours du lavage à 50°C dans des conditions d'abrasion en milieu humide sévères, alors que le traitement classique par la composition C8 selon l'art antérieur voit ses performances s'effondrer dès les premières heures de lavage.

#### 25 Note attribuée au Spray Test après x heures de lavage (%)

Composition	Traitement Thermique	Durée de lavage :			
		0 H	8 H	16 H	24 H
C3	2min 50°C	100	90	80	70
C4	2min 50°C	100	90	80	80
C5	2min 50°C	100	80	70	70
C6	2min 50°C	100	80	70	70
C7	2min 50°C	100	80	70	70
C8	2min 50°C	100	50	0	0

#### Quantité d'eau retenue sur l'échantillon textile après x heures de lavage (en g)

Composition	Traitement Thermique	Durée de lavage :			
		0 H	8 H	16 H	24 H
C3	2min 50°C	0,31	0,33	0,59	0,93
C4	2min 50°C	0,46	0,48	0,58	0,81

C5	2min 50°C	0,24	0,39	0,65	0,90
C6	2min 50°C	0,42	0,45	0,68	0,81
C7	2min 50°C	0,32	0,62	0,77	1,04
C8	2min 50°C	0,30	1,18	1,33	1,62

**EXEMPLE 4**

1) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition A) :

Elle présente la constitution suivante (les pourcentages sont données en poids de

la composition totale) :

- A : mélange de :

- 1,63 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,8% d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 75 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 2 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
- 4,66 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
- 0,57 % de résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$

- B : mélange de :

- 0,16 % de titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$
- 1,6 % de zirconate de propyle de formule  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$
- 0,33 % de silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$
- 0,8 % de silane aminiopropyl triéthoxy

- C : 2,48 % de gomme silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s

- D : White Spirit : complément à 100 %.

2) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition B) :

Elle présente la constitution suivante (les pourcentages sont données en poids de la composition totale) :

- A : mélange de :

- 4,56 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,8% d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 75 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 2 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$
- 2,70 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$

- 0,33 % de résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55.% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$
- B : mélange de :
  - 0,09 % de titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$
  - 1,8 % de zirconate de propyle de formule  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$
  - 0,20 % de silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$
  - 0,86 % de silane aminiopropyl triéthoxy
- C : 2,94 % de gomme silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s
- D : White Spirit : complément à 100 %.

3) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C) :  
Elle présente la constitution suivante (les pourcentages sont données en poids de la composition totale) :

- A : mélange de :
  - 4,0 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,8% d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 75 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$  et 2 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$
  - 2,24 % de résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$
  - 0,28 % de résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55.% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$
- B : mélange de :
  - 0,08 % de titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$
  - 1,6 % de zirconate de propyle de formule  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$
  - 0,16 % de silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$
  - 0,8 % de silane aminiopropyl triéthoxy
- C : 3,35 % de gomme silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$ , ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s
- D : White Spirit : complément à 100 %.

4) Formulation comparative (composition D):



Les performances des compositions A, B et C conformes à l'invention sont comparées à celles d'une composition D conventionnelle ("Scotch Guard") qui est un produit commercial connu pour ses excellentes propriétés hydrofuges. Il s'agit d'un acrylate fluoré dans de l'acétate de butyle.

5

5) Echantillon comparatif (échantillon E):

Les performances des compositions A, B et C conformes à l'invention sont également comparées à celles d'un textile commercial connu pour ses excellentes propriétés de respirabilité et d'imperméabilité. Ce textile est commercialisé sous la dénomination EPIC par la société NEXTEC, et est constitué de polyamide 6.6 et d'élasthanne, présentant une élasticité de l'ordre de 50 % dans le sens de la trame. Son poids spécifique est de l'ordre de 160 g/m<sup>2</sup>. Ce tissu élastique a subi un traitement par une composition silicone comme décrit par exemple dans le brevet US-A-5 876 792.

10

15 6) Traitement d'un textile par les compositions A, B, C et D :

Le textile est un textile tissé en Polyamide 6.6 et élasthanne (80/20). Il est constitué de fils élastiques en chaîne et trame à base d'un élasthanne 44 dTex guipé par un bout de PA 6.6 44 dTex / 34 brins. Ces surfaces textiles présentent une élasticité bidirectionnelle importante (100% d'élongation dans les deux directions) et un poids spécifique de 130 g/m<sup>2</sup>.

20

Le textile est traité par foulardage par les compositions. Il subit un séchage à température ambiante pendant quelques minutes puis est chauffé pendant 2 min à 180°C.

25 7) Mesure de l'effet perlant :

La mesure de l'effet perlant est effectuée par le test de déperlance « Spray-Test » (AATC Test Method 22-1996) décrit supra.

Afin d'obtenir une mesure plus quantitative de la performance de durabilité de l'effet déperlant, les échantillons sont lavés suivant le protocole décrit infra, et sont pesés avant et après aspersion, et la quantité d'eau retenue par le textile est déterminée par différence. Cette quantité est ensuite rapportée à la quantité d'eau retenue initialement par le textile non lavé.

30

8) Mesure de l'imperméabilité à l'eau liquide :

La mesure de l'imperméabilité à l'eau liquide est réalisée par le test d'imperméabilité connu sous le nom de "test de Schmerber" (ISO Test Method 811-1981):

35

- Le test consiste à appliquer une pression d'eau sur le textile par le biais d'une colonne d'eau et à mesurer la hauteur limite qu'il est nécessaire d'atteindre pour que l'eau traverse le textile.
- pour tester la durabilité du traitement, on opère aussi sur les textiles lavés suivant le protocole décrit infra, et l'on compare les performances obtenues par rapport à celles du textile avant lavage.

#### 9) Protocole de lavage :

Pour tester la durabilité du traitement, une machine à laver industrielle (Wascator – Electrolux) est utilisée. Le cycle imposé est le suivant : lavage dans l'eau potable à 50°C en continu pendant 8h. Un tel traitement est supposé représentatif de la vie du textile en situation réelle ( dans un cycle de lavage en machine domestique, le temps de lavage n'est souvent que de 15 min maximum et le niveau de frottement induit est considérablement plus faible que pour la machine à laver industrielle).

#### 10) Résultats expérimentaux :

Les résultats montrent clairement que le textile traité par les compositions A, B et C selon l'invention conservent leurs propriétés de déperlance et d'imperméabilité dans le temps alors que les traitements classiques, faisant référence sur le marché, à base de fluorés ou de silicone voient leurs performances diminuer de manière significative au cours des lavages.

On notera tout particulièrement l'exceptionnelle tenue du SCHMERBER dans le cas de des textiles traités conformément à l'invention, qui montre que ceux-ci sont à même de maintenir un niveau d'imperméabilité très satisfaisant après de nombreuses heures d'utilisation.

Echantillons	SPRAY TEST Note %		SPRAY TEST Quantité d'eau retenue par le textile, en g		SCHMERBER mm d'eau	
	Initial	Après 8h lavage	Initial	Après 8h lavage	Initial	Après 8h lavage
A	100	80	0,37g	0,45	265	261
B	100	80	0,36g	0,49	265	276
C	100	80	0,35g	0,50	278	266
D	100	50	0,1	0,97	230	122
E	100	50	0	1,27	300	68

EXEMPLE 5 : Séchage rapide – Tenue au lavage en machine domestique

1/ Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition F) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 47 parties ; et de
  - résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55.% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 7 parties ;
- B : mélange de :
  - tris(3-(triméthoxysilyl)propyl)isocyanurate : 7 parties
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 20 parties
  - titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 2 parties ; et de
  - silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 4 parties ;
- C : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 10 parties ; et de
  - gomme silicone (motif D) hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  : 20 parties.
  - D : White Spirit : 883 parties.

2) Tests de séchage rapide :

Les articles textiles traités utilisés sont :

- un tissu bi-stretch à base de Polyamide 6.6 (80% en poids) et d'élasthanne (20%). Cette surface textile est tissée en chaîne et trame à partir de fil guipé élasthanne 44 dtex 1 brin et de polyamide 6.6 44 dtex 34 brins. L'élasticité de la surface textile obtenue est de 100 % dans chaque direction et le poids surfacique est de l'ordre de  $130 \text{ g/m}^2$ .
- un tricot à base de Polyamide 6.6 (100% en poids). Il est obtenu par tricotage interlock réalisé sur machine de tricotage circulaire double fonture avec des fils PA6.6 texturés 78 dtex 68 brins. Son élasticité est de l'ordre de 100% dans les deux directions et son poids spécifique de l'ordre de  $130 \text{ g/m}^2$ .

Ces articles textiles sont traités par foulardage avec la composition F. Ils subissent un traitement thermique à 150 °C pendant 3 minutes, puis ils sont stockés à température et hygrométrie ambiante (23°C et 50% HR) pendant 8 heures avant essais.

Afin de mettre en évidence l'amélioration de la vitesse de séchage, les textiles  
5 traités seront comparés systématiquement aux textiles vierges correspondants. Des coupons circulaire d'un diamètre de 8 cm sont confectionnés. La procédure d'humidification comporte une pesée initiale après un équilibrage de 8 heures en salle conditionnée (23°C et 50% HR), puis une phase d'humidification dynamique effectuée à l'aide d'un batteur de laboratoire Shaker OSCILL 12 (Prolabo). Les coupons sont  
10 disposés dans un flacon de 250 ml contenant 125 ml d'eau distillée, qui est monté sur le batteur. Celui-ci est ensuite programmé pour une durée de battage de 1 heure à la fréquence de 5,5/10 permettant ainsi de simuler des conditions dynamiques (variations de pression, etc.) de mouillage d'un textile.

- La mesure de l'effet perlant est effectuée par le test de déperlance « Spray-Test »  
15 (AATC Test Method 22-1996).
- La mesure de l'imperméabilité à l'eau liquide est réalisée par le test d'imperméabilité "test de Schmerber" (ISO Test Method 811-1981).
- La reprise d'humidité est mesurée par pesée du coupon avant et après humidification dynamique, et les valeurs obtenues exprimées en pourcentage en poids par rapport  
20 au poids du coupon sec.
- La mesure et le suivi du séchage sont effectués sur une balance Mettler instrumentée (acquisition automatique du poids toutes les minutes) sur laquelle le coupon circulaire de 8 cm de tissu est disposé (une seule face de l'échantillon étant présentée à l'air ambiant simulant ainsi des conditions de porter). Cette balance est disposée dans  
25 une salle conditionnée où règne une température de 23°C et une humidité relative de 50 %.
- Pour tester la durabilité du traitement, une machine de lavage domestique type NOVOTRONIC W 824 (Miele) a été utilisée pour un lavage en continu à 50°C pendant une durée de 8 heures.

- 30 • Résultats expérimentaux :

Les résultats montrent clairement que les articles textiles traités par la composition F selon l'invention conservent leurs performances en matière de déperlance et d'imperméabilité Schmerber après 8h de lavage à 50°C (qui correspond à des conditions de simulation d'une très intense sollicitation en abrasion en milieu humide à l'issue de  
35 laquelle la majorité des traitements classiques sont entièrement détruits).

Les articles textiles traités par la composition F présentent par ailleurs une reprise d'humidité (dans les conditions décrites ci-dessus) beaucoup plus faible que le témoin, et ceci avant et après passage en machine 8h à 50°C. Un niveau faible de reprise d'humidité est essentiel pour un confort amélioré car, dans des conditions d'humidification beaucoup plus douces que celle pratiquées ici évidemment, le « freezing effect » bien connu des pratiquants de sports de montagne sera d'autant plus intense que la quantité d'eau absorbée par le tissu sera élevée.

D'autre part, il est possible d'observer que les 2 surfaces textiles (tissu et tricot) présentent des vitesses de séchage beaucoup plus rapide après traitement par la composition F selon l'invention. Cette vitesse de séchage reste supérieure dans le cas des échantillons ayant subi un lavage de 8 heures à 50°C.

Surface Textile:	Traitement	Lavage	Spray-Test (%)	Schmerber (mm)	Absorption d'eau (%)	Durée de séchage (min)
Maille	-	-	0	0	200	139
Maille	F	-	100	135	97	83
Maille	F	8h-50°C	90	105	127	108
Tissu	-	-	0	0	199	101
Tissu	F	-	100	265	114	92
Tissu	F	8h-50°C	90	255	135	94

#### EXEMPLE 6 : Lavage avec détergent et Nettoyage à sec – Durabilité

1/ Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :
  - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 47 parties ; et de
  - résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs  $\text{SiO}_{4/2}$  et 55 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  : 7 parties ;
- B : mélange de :
  - tris(3-(triméthoxysilyl)propyl)isocyanurate : 7 parties
  - zirconate de n-propyle (Pr) de formule  $\text{Zr}(\text{Opr})_4$  : 20 parties
  - titanate de n-butyle (Bu) de formule  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  : 2 parties ; et de
  - silicate d'éthyle (Et) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  : 4 parties ;



- 5
- C : mélange de :
    - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  et 14 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ; 10 parties ; et de
    - gomme silicone (motif D) hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ ; 20 parties.

2) Tests de lavage détergent en machine domestique :

10 Les performances de Spray-Test (norme AATC 22-1996) ont été suivies au fil de cycles répétés de lavage en machine.

La machine à laver domestique utilisée est une machine CANDY AQUAMATIC 3 (40°C avec cycle d'essorage). La dose de détergent utilisée est de 4 g/litre soit environ 35 g par cycle. Les conditions de séchage qui ont été pratiquées sont de 3H à 23°C – 50% HR.

15 3) Tests de nettoyage à sec :

Les performances de Spray-Test (norme AATC 22-1996) ont été suivies au fil de cycles répétés de nettoyage à sec. Les mêmes caractéristiques ont été déterminées. Les essais ont été réalisés dans un pressing industriel à l'aide d'une machine BÖWE P 250 fonctionnant au perchloroéthylène.

20 La surface textile soumise à ce test est un tissu bistretch de 120 g/m<sup>2</sup> ayant environ 60 % d'élongation en chaîne et en trame.

4) Résultats expérimentaux :

25 Les deux tableau de résultats ci-dessous montrent clairement que le traitement appliqué conserve de bonnes performances de déperlance après une série de lavages domestiques avec détergent ou une série de nettoyage à sec.

Nombre de Cycles de lavage :	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Notation en Spray Test (%)	100	100	100	100	90	90	90	70	70	70	70

Nombre de Cycles de nettoyage à sec :	0	1	2	3
Notation en Spray Test (%)	100	100	90	90

- 5 Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications annexées n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais en englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.

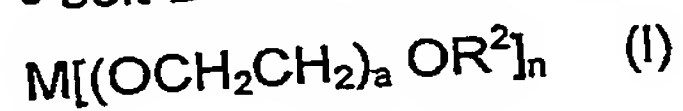
## REVENDICATIONS

1) Utilisation d'une formulation silicone liquide réticulable comprenant :

5 A – un système générateur de réseau silicone filmogène comprenant au moins une résine polyorganosiloxane (POS) présentant, par molécule, d'une part au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de types M, D, T, Q, l'un des motifs étant un motif T ou un motif Q et d'autre part au moins trois groupements hydrolysables/condensables de types OH et/ou OR<sup>1</sup> où R<sup>1</sup> est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ;

10 B – un système promoteur d'accrochage dudit réseau sur la surface du matériau textile consistant dans :

• soit B-1 au moins un alkoxyde métallique de formule générale :



dans laquelle :

- 15
- M est un métal choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Si, Mn et Al ;
  - n = valence de M ;
  - les substituants R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> ;
  - a représente zéro, 1 ou 2 ;
  - avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole a représente zéro, le radical alkyle R<sup>2</sup> possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le
  - 20 symbole a représente 1 ou 2, le radical alkyle R<sup>2</sup> possède de 1 à 4 atomes de carbone ;
  - éventuellement, le métal M est relié à un ligand ;

25 • soit B-2 au moins un polyalkoxyde métallique découlant de l'hydrolyse partielle des alkoxydes monomères de formule (I) mentionnée supra dans laquelle le symbole R<sup>2</sup> a la signification précitée avec le symbole a représentant zéro ;

• soit une association de B-1 et B-2 ;

• soit B-3 une association de B-1 et/ou B-2 avec :

- 30
- B-3/1 au moins un organosilane éventuellement alkoxyté contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>,
  - et/ou B-3/2 au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, amino, uréido, isocyanato et/ou isocyanurate ;

C – un additif fonctionnel consistant dans :

35 • soit C-1 au moins un silane et/ou au moins un POS essentiellement linéaire et/ou au moins une résine POS, chacun de ces composés organosiliciques étant équipé, par

molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'hydrophobie (FH), qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;

- soit C-2 au moins un composé hydrocarboné comprenant au moins un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatome(s) autre que le Si et se présentant sous forme d'une structure monomère, oligomère ou polymère, le dit composé hydrocarboné étant équipé, par molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'hydrophobie (FH) qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;

- soit un mélange de C-1 et C-2 ;

D – éventuellement un système additif non réactif consistant dans : (i) au moins un solvant organique et/ou un composé organosilicié non réactif ; (2i) et/ou de l'eau ; avec la condition selon laquelle on engage (les parties sont données en poids) :

- pour 100 parties de constituant A,
- de 0,5 à 200 parties de constituant B,
- 1 à 1000 parties de constituant C, et
- de 0 à 10 000 parties de constituant D,

pour (i) enduire un matériau textile et/ou des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile, de manière que la formulation silicone réticule autour des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile et forme autour d'eux une gaine silicone réticulée, et (ii) conférer de manière durable à ce matériau textile déperlance et imperméabilité, sans affecter substantiellement la respirabilité intrinsèque du matériau textile.

2) Utilisation selon la revendication 1, pour conférer au matériau textile un effet perlant compris entre 80% et 100% selon la méthode Spray-Test AATC Test Method 22-1996.

3) Utilisation selon la revendication 1, pour conférer au matériau textile un effet perlant compris entre 80% et 100% selon la méthode Spray-Test AATC Test Method 22-1996, cet effet perlant étant maintenu à une valeur comprise entre 70 et 100% après 8 heures de lavage continu en machine à l'eau à 50 °C.

4) Utilisation selon la revendication 1 ou 2, pour conférer au matériau textile une imperméabilité à l'eau liquide correspondant à une colonne d'eau supérieure ou égale à

10 cm, de préférence à 15 cm, de manière plus préférée à 20 cm d'eau, telle que mesurée par le test Schmerber ISO Test Method 811-1981.

5 5) Utilisation selon la revendication 1 ou 2, pour conférer au matériau textile une imperméabilité à l'eau liquide correspondant à une colonne d'eau supérieure ou égale à 10 cm, de préférence à 15 cm, de manière plus préférée à 20 cm d'eau, telle que mesurée par le test Schmerber ISO Test Method 811-1981, cette imperméabilité restant supérieure ou égale à 10 cm, de préférence à 15 cm, de manière plus préférée à 20 cm d'eau après 8 heures de lavage continu en machine à l'eau à 50 °C.

10 6) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour conférer en plus au matériau textile des propriétés de reprise d'eau réduites.

15 7) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour conférer en plus au matériau textile des propriétés de séchage rapide.

8) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le matériau textile est susceptible d'être employé à la réalisation d'un vêtement de sport.

20 9) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le radical  $R^1$  du constituant A est un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$  à  $C_3$ .

10) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle on engage comme constituant A un mélange A-3 :

- 25 - d'au moins une résine présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule  $(R^3)_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $(R^3)_2SiO$  (motif D) et  $R^3SiO_{1,5}$  (motif T), l'un au moins de ces motifs étant un motif T, les groupes OH et/ou  $OR^1$  pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T et la teneur pondérale en groupes OH et/ou  $OR^1$  étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids, et
- 30 - d'au moins une autre résine présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule  $(R^3)_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $(R^3)_2SiO$  (motif D) et  $R^3SiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif Q, les groupes OH et/ou  $OR^1$  pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T et la teneur pondérale en groupes OH et/ou  $OR^1$  étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids,
- 35 - les radicaux  $R^3$  présents dans ces résines étant identiques ou différents et étant choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en  $C_1$  -  $C_6$ , les radicaux alcényles en  $C_2$  -  $C_4$ , phényle, trifluoro-3,3,3 propyle.

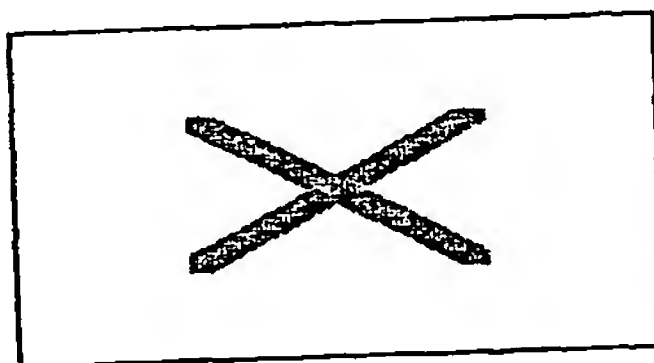


11) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle on engage un constituant B-1 comprenant un titanate d'alkyle, un zirconate d'alkyle, un silicate d'alkyle ou un mélange d'au moins deux d'entre eux, et/ou comme constituant B-2 un polytitanate B-2 provenant de l'hydrolyse partielle de titanate d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle, un polyzirconate B-2 provenant de l'hydrolyse partielle de zirconate de propyle et de butyle, un polysilicate B-2 provenant de l'hydrolyse partielle de silicate d'éthyle et d'isopropyle ou un mélange d'au moins deux d'entre eux.

12) Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle le constituant B-1 comprend un composé choisi parmi le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle, le titanate d'éthyl-2 hexyle, le titanate d'octyle, le titanate de décyle, le titanate de dodécyle, le titanate de  $\beta$ -méthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -éthoxyéthyle, le titanate de  $\beta$ -propoxyéthyle, le titanate de formule  $Ti[(OCH_2CH_2)_2OCH_3]_4$ , le zirconate de propyle, le zirconate de butyle, silicate de méthyle, le silicate d'éthyle, le silicate d'isopropyle, le silicate de n-propyle, et mélange d'au moins deux d'entre eux.

13) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle on engage un constituant C-1 comprenant :

(i) un diorganopolysiloxane essentiellement linéaire comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



dans laquelle :

- + les substituants  $R^{18}$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- + j a une valeur suffisante pour conférer au diorganopolysiloxane de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 50 à 10.000.000 mPa.s ;
- (ii) une résine POS hydroxylée comprenant dans sa structure des motifs siloxyles T et éventuellement M et/ou éventuellement D ;
- (iii) une résine POS hydroxylée susceptible d'être obtenue :
  - par hydrolyse d'un alkoxysilane S substitué par des FH ;
  - par homocondensation des silanes S hydrolysés ;

→ et par entraînement à la vapeur des hydrolysats dérivant des FH ;

(iv) un mélange d'au moins deux des composés (i), (ii) et (iii).

14) Utilisation selon la revendications 13, dans laquelle on engage une résine  
5 MDT hydroxylée ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise entre 0,2 et 10%  
en poids.

15) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle on  
engage un alcool fluoré comme constituant C-2.

10 16) Utilisation selon la revendication 15, dans laquelle il s'agit d'un alcool  
perfluoré de formule :



15 où  $R^{19}$  représente un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 20 atomes de  
carbone, lesdits atomes de carbone étant substitués par au moins un atome de fluor et  
éventuellement par au moins un ou atome d'hydrogène.

17) Utilisation selon la revendication 16, dans laquelle il s'agit d'un alcool  
perfluoré de formule  $R^F - (CH_2)_m - OH$  où  $R^F$  représente le groupe  $-C_sF_{2s} - CF_3$  avec s égal à  
20 ou différent de zéro ou le groupe  $C_sF_{2s}H$  avec s égal à ou supérieur à 1, et m est un  
nombre allant de 0 à 10.

18) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans laquelle la  
formulation silicone liquide comprend en outre un catalyseur de polycondensation.


25 19) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans laquelle la  
formulation silicone liquide comprend en outre une charge.

20) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle la  
30 formulation silicone liquide est préparée sous forme concentrée, puis est diluée au  
moment de son emploi avec un diluant organique, un solvant organique ou de l'eau à  
raison de 1 à 30 parties en poids de formulation pour 100 parties en poids de solvant,  
diluant ou eau.

21) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, pour l'application de la composition directement sur les articles textiles comprenant au moins une surface textile.

- 5        22) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, pour l'application de la composition sur les fils, fibres et/ou filaments pendant le processus d'élaboration du matériau textile.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De  de Internationale No  
PCT/FR2005/000147

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 D06N3/12 C08K5/57 C09D183/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 D06M D06N C08K C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 506 113 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 30 septembre 1992 (1992-09-30) page 2, ligne 30 - page 5, ligne 45	1
X	WO 03/066960 A (BRANLARD PAUL ; GIRAUD YVES (FR); MARTIN NADIA (FR); DERUELLE MARTIAL) 14 août 2003 (2003-08-14) revendications	1
X	EP 0 312 949 A (GEN ELECTRIC) 26 avril 1989 (1989-04-26) revendications	1
A	EP 0 651 089 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 3 mai 1995 (1995-05-03) page 6, ligne 25 - page 7, ligne 54 -/-	1,11,12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Koegler-Hoffmann, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dep. de Internationale No  
PCT/FR2005/000147

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 434 875 A (HINTON EVERETT H JR ET AL) 25 mars 1969 (1969-03-25) revendications	1-22
A	US 5 209 965 A (CALDWELL J MICHAEL) 11 mai 1993 (1993-05-11) le document en entier	1-22
P,A	WO 2004/074569 A (GIRAUD YVES ; DERUELLE MARTIAL (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 2 septembre 2004 (2004-09-02) le document en entier	1-22



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. de Internationale No

PCT/FR2005/000147

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0506113	A	30-09-1992	JP 3187445 B2	11-07-2001
			JP 4300958 A	23-10-1992
			CA 2064307 A1	29-09-1992
			EP 0506113 A2	30-09-1992
WO 03066960	A	14-08-2003	FR 2835855 A1	15-08-2003
			AU 2003229822 A1	02-09-2003
			EP 1472408 A1	03-11-2004
			WO 03066960 A1	14-08-2003
EP 0312949	A	26-04-1989	US 4781973 A	01-11-1988
			AU 2430188 A	27-04-1989
			CA 1329663 C	17-05-1994
			DE 3889060 D1	19-05-1994
			EP 0312949 A2	26-04-1989
			JP 1162877 A	27-06-1989
			JP 1698478 C	28-09-1992
			JP 3066430 B	17-10-1991
			KR 9512693 B1	20-10-1995
EP 0651089	A	03-05-1995	JP 7119043 A	09-05-1995
			EP 0651089 A1	03-05-1995
US 3434875	A	25-03-1969	AUCUN	
US 5209965	A	11-05-1993	US 5004643 A	02-04-1991
			US 5418051 A	23-05-1995
			US 5876792 A	02-03-1999
			US 5869172 A	09-02-1999
			US 6040251 A	21-03-2000
			US 5874164 A	23-02-1999
			US 5856245 A	05-01-1999
			US 5698303 A	16-12-1997
			US 5912116 A	15-06-1999
			US 5846604 A	08-12-1998
			US 6083602 A	04-07-2000
			US 5958137 A	28-09-1999
			US 2001017102 A1	30-08-2001
			US 6129978 A	10-10-2000
			US 5935637 A	10-08-1999
			US 2002088396 A1	11-07-2002
			AU 3346089 A	05-10-1989
			AU 3436889 A	05-10-1989
			AU 3440689 A	05-10-1989
			AU 689799 B2	09-04-1998
			AU 7592594 A	04-05-1995
			CA 1338232 C	09-04-1996
			CA 1339587 C	16-12-1997
			KR 9702936 B1	13-03-1997
			WO 8908553 A1	21-09-1989
			WO 8908554 A1	21-09-1989
			WO 8908555 A1	21-09-1989
			US 6312523 B1	06-11-2001
			US 5954902 A	21-09-1999
WO 2004074569	A	02-09-2004	FR 2851264 A1	20-08-2004
			FR 2851265 A1	20-08-2004
			FR 2851266 A1	20-08-2004

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR2005/000147

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2004074569 A		WO 2004074569 A1	02-09-2004
		US 2004219373 A1	04-11-2004

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**